

유기 광증폭 소재와 소자의 최근 연구 동향 및 전망

노수균·백남섭·가재원·주덕래·이진철·나민국
 마성민*·오재범·백경림·차윤희·조재흥*·김환규

1. 서론

우리들은 신문과 텔레비전에서 인터넷과 멀티미디어라는 말을 매일 접하는 “정보화 사회”에 살고 있다. “정보화 사회”라는 말은 꽤 오래 전부터 존재하고 있었지만, 특히 인터넷의 보급으로 정보화 사회는 양적으로나 질적으로 우리들이 예상한 것보다도 훨씬 급속히 세상을 변화시키고 있다. 1990년대 중반부터 급격히 증가하기 시작한 인터넷의 사용자는 2000년 전세계적으로 4억명을 상회하기 시작하여, 2002년경에는 5억 4천만명에 달할 정도로 폭발적으로 증가하고 있다. 이와 같이 인류는 지금 “초정보화 사회”라고 불려야 할 전례 없는 신문명 사회에 돌입해가고 있다. “초정보화 사회”에서는 컴퓨터가 온갖 시스템 기기에 내장되고 이것들 모두가 유기적으로 결합되어 전세계를 연결함으로써 폭발적으로 증가하는 다양한 형태의 정보(음성, 데이터, 문서, 영상, 동영상, CATV 및 HDTV 등)를 하나의 통신망으로 통합시켜 제공하는 광대역 초고속정보망의 구축이 새로운 초점이 되고 있다. 이와 같이 대용량의 정보 처리가 필요하게 될 새 천년의 초고속 정보 통신 시대에는 개인당 수백 Mbps 내지 수 Gbps의 통신 대역폭이 필요할 것으로 예상되며, 이런 대역폭을 수용하기 위해서 수백 Tbps 규모의 광전송 기술이 요구되고 있다 (그림 1).

대용량의 광통신 및 정보기록과 정보처리의 초

고속화를 구현하기 위해서는 신개념의 광소자 및 부품들의 개발이 필수적이다. 왜냐하면 현재의 눈부신 정보·통신 산업 발전의 물적 토대인 반도체 재료와 강유전체 무기재료를 근간으로 발전한 기존의 광소자들이 거의 한계 성능을 보이고 있기 때문이다. 또한 이러한 소재들은 형태의 변형이 어려움은 물론 제한된 분자구조 때문에 사용 목적에 부합되는 성능을 나타내도록 조성과 구조를 조절하기 매우 힘들다. 결국 초고속 정보 통신 사회를 조속히 실현하기 위해서는 기존 물질의 한계를 빨리 극복하도록 신소재의 개발에 힘써야 한다. 이러한 시대 요구에 따라 유기고분자 소재 연구가 새 천년의 종합정보통신망 구축을 위한 미래의 광정보 재료로서 지대한 관심의 대상이 되어 있으며, 첨단 연구대상으로 가장 각광받고 있다. 이는 유기고분

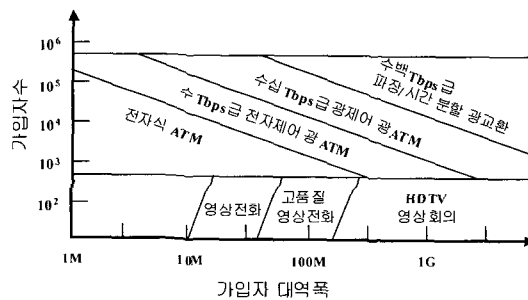


그림 1. 멀티서비스와 광통신 기술.

Recent Trends and Prospects of Organic Lanthanide Complexes and Devices for Optical Amplification
 한남대학교 신기능성집광소재연구단 & 고분자공학과 및 *광전자물리학과 (Soo-Gyun Roh, Nam Seob Baek, Jae-Won Ka, Duck-Lae Joo, Jin-Chul Lee, Min-Kook Nah, Seong-Min Ma*, Jae Buem Oh, Kyung Lim Paik, Yun-Hui Cha, Jae Heung Jo*, and Hwan Kyu Kim, Center for Smart Light-Harvesting Materials & Department of Polymer Science & Engineering, *Department of Phycis, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea)

자 소재가 무기재료와 반도체에 비하여 다음과 같은 우수성을 갖고 있기 때문이다. 즉 분자 화학에 의해서 물질의 성능을 쉽게 제어하고, 쉽게 합성할 수 있으며, 저렴한 가격으로 인하여 경제성이 아주 좋고, 응답속도가 빠르고, 광대역폭이 수십~수백 Tbps 정도로 매우 높으며, 소자 제작 공정이 저온에서 단순하고, 가공성이 좋고, 집적화가 매우 유리하다. 그러나 유기고분자 재료가 현재 사용되고 있는 무기재료보다도 특성이 월등히 우수함에도 불구하고, 지금까지 상용화되지 않은 이유는 유기 고분자 물질의 광학 성질이 열적으로 불안정하며, 광통신 파장영역 (1.3 또는 1.55 μm)에서 유기 고분자 재료의 근간이 되고 있는 C-H 결합 배진동수 띠의 광흡수에 의한 광전송 손실이 크기 때문이다. 이는 광신호 전송 및 광신호 변조, 스위칭 등의 신호 처리 과정에서 재료가 지닌 본질적으로 발생하는 광세기 감소로 광정보를 상실하게 한다. 최근에는 광정보 고분자 소재가 지니고 있는 근본적인 문제점인 광세기 감소를 보상하기 위해서, 기존에 장거리 광통신에 이용되는 광증폭 광섬유의 원리를 도입한 평면도파로용 광증폭 소재 연구를 중요한 테마로 연구하고 있으며, 이 기술에서의 가장 중요하게 해결해야 할 문제는 새로운 광증폭 소재 개발에 있다.

현재의 광통신에서 많이 사용되는 실리카 광섬유 증폭기는 파장 1.55 μm 에서 0.18 dB/km 이하의 매우 낮은 손실률을 갖지만, 아직 그 세기가 미흡하고 수백에서 수천 km (국내·외의 통신망)의 광통신에서 전송되는 광신호가 장거리를 지남에 따라 그 세기가 현저히 저하됨으로써 30~40 km의 거리마다 펌핑 광원을 사용한 광증폭기를 설치하여야 한다.¹ 광섬유 증폭기의 손실 및 설치의 어려움을 극복하기 위하여 광섬유 자체에 레이저 발진기 혹은 증폭기를 설치하자는 아이디어가 1963~4년에 제안되어 Nd³⁺가 도핑된 Ba 크라운 유리 광섬유로부터 시도되었으나 여러 가지 문제로 실용화되지 못하였다. 그 후 1987년에 고 이득이면서 저 잡음인 Er³⁺가 도핑된 광섬유 증폭기가 제안됨으로써 실제적인 실용화가 시작되었다. 유리 광섬유에 Er³⁺ 이온을 도핑하여 1.55 μm 파장을 증폭할 수 있는 erbium (Er³⁺) 첨가 광증폭기 (소자) (EDFA : erbium-doped fiber amplifiers)의 개발은 기존의 광통신의 개념을 바꾸어 놓은 하나의 혁명으로 장거리 광통신에서의 주된 파장이 1.3 μm (약 0.5 dB/km 이

하의 광손실 한계)에서 광손실이 최소인 1.55 μm 파장 대역으로 바꾸게 되는 계기가 되었다. 이는 다수의 광채널을 통해 전송하는 파장분할 다중전송 방식인 WDM (wavelength division multiplexing) 기술로 발전하고 있고 장거리 광통신에서 현저히 저하되는 광신호를 증폭하기 위해 개발된 광증폭기이다. 하지만 현재 다수의 파장대의 신호를 한 개의 광섬유에 전송함으로써 광섬유의 분산에 의한 문제가 새로이 제기된다. 또한 Er³⁺가 도핑된 광섬유 증폭기는 길이가 수 내지 수십 미터의 길이를 갖는 광섬유 내에서 충분한 광증폭이 가능하지만 광도파로와 같은 소형의 광소자에서 짧은 거리의 광증폭기로 사용하기에는 디자인 및 손실 보전이 어렵기 때문에 실용화가 쉽지 않다. 광증폭에 직접적으로 기여하는 기존의 광섬유 실리카에 도핑되는 Er³⁺ 이온농도가 100~1,000 ppm 정도로 한정되며 그 이상이 되면 Er³⁺ 이온 간의 상호작용에 의해 비발광 프로세스가 주로 일어나서 광증폭 효율이 급격히 떨어진다. 이러한 이유로 기존의 실리카 광섬유에 Er³⁺을 도핑하는 방법으로 고이득 광증폭 및 평면도파로형 광집적회로 형태에서는 30 dB 정도의 광증폭은 기대하기가 어렵다.¹ 이에 고분자매질에 희토류 이온을 도핑한 물질이 그 해결책으로 생각하게 되었다. 현재 일본, 미국, 유럽 등의 선진국들에서는 고분자 소재에 단순한 희토류 이온 착화합물을 고분자 매질에 도핑시킨 평면도파로형 광증폭 소재에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있으나 아직 개발 초기 단계이기 때문에 정확한 개념조차 확립되지 않은 상태이며, 소재의 구조-광특성 상호 연관성이 체계적으로 정립되어 있지 않고 있다. 하지만 세계 정보통신 시장은 향후 수년간 광통신 및 광신호 처리 분야를 중심으로 그 수요가 크게 늘어나 수천 억 달러의 시장이 형성될 것으로 예상되며 국내적으로 연간 1조원 이상의 광통신 관련 국내수요가 있을 것으로 전망된다.² 따라서 희토류 이온과 리간드 구조 변화에 따른 광증폭 수명 시간, 여기자 거동 등의 증폭 원리에 관한 체계적인 연구와 이를 기초로 한 분자공학에 의한 초고효율 희토류 금속 착화합물의 설계 및 합성이 필요하다. 또한 희토류 이온을 고농도로 도입할 때 발생하는 비발광 효과를 없애는 방안, 합성된 착화합물을 광증폭 효과가 감쇠되지 않고 고농도로 함유할 수 있는 고분자 매질 개발 등의 총괄적인 연구가 절실히 요구된다.

여기서는 희토류 금속의 일반적인 성질 및 분광학적 성질, 이를 이용한 광증폭의 원리, 유기 광증폭 소재의 전달 메카니즘, 발광효율 및 여기자 거동, 유기 광증폭 소재의 구조, 기본원리 및 광증폭 이득 등의 유기 광증폭 소재에 대한 기본적인 개념과 유기 광증폭 소재 및 소재의 개발 현황을 보다 상세히 소개하고자 한다.

2. 유기 광증폭 소재의 기본 개념 및 개발 현황

2.1 희토류 원소(Lanthanide Element) 및 희토류 이온의 광증폭 원리

2.1.1 희토류 원소의 일반적인 성질

란탄족 (lanthanide, Ln) 또는 희토류 원소 (rare-earth element)란 란탄 (lanthanum, La, 원자번호 57)부터 루테튬 (lutetium, Lu, 원자번호 71)까지의 15원소 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)를 말하는데 란탄 원소 (La)와 화학적 성질이 비슷한 원소라는 뜻에서 이렇게 불리운다. 이것은 최외각에 있는 원자가전자의 배열이 거의 비슷하고, 이온반지름도 거의 같기 때문이다. 즉 원자번호 순으로 나열했을 때 원자가 전자가 증가하는 모양은 최외각인 P껍질은 변함없고, O껍질도 거의 일정하며, 더 안쪽의 N껍질에 있는 4f 궤도에서 점차 전자수가 증가하고 있다 (표 1). 이 때문에 전체적인 크기는 그다지 변하지 않고, 원자핵의 전하가 1단위씩 증가함으로써 실제

로 증가된 유효 핵전하로 인해 전자들이 보다 강하게 끌어 당겨지고 따라서 원자와 이온의 크기는 감소한다. 이렇게 란탄에서 루테튬까지의 원소들이 원자번호가 증가함에 따라 이온과 원자크기가 감소하는 현상을 “란탄족 수축”이라 하며 악티늄족 원소에서도 볼 수 있다. 란탄 이온은 반지름이 1.061 Å이고, 보다 무거운 루테튬 이온은 0.850 Å이다. 란탄족 수축때문에 희토류 이온들은 거의 비슷한 크기를 가지고 있고, 원자가가 모두 +3 이므로 화학적 성질이 매우 비슷하며 거의 모든 희토류 광물 속에는 이 희토류 원소들이 적어도 소량씩은 존재한다. 이 때문에 분리와 정제가 매우 힘들고 소량씩 밖에 얻을 수 없다 하여 희토류라 불리우게 되었다.

란탄족 원소는 대부분 은회색의 광택을 가진 금속으로 전성(展性)과 연성(延性)이 있으며, 부드러운 칼로 자를 수 있고 뜨거운 물과 격렬히 반응한다. 란탄은 란탄계열 원소의 첫번째로 주기율표에서 특별한 위치에 있는데 란탄계열 원소의 그 다음 원소인 세륨 (원자번호 58)부터 루테튬 (원자번호 71)까지 주기율표 아래에 따로 나타낸다. 루테튬은 란탄 계열의 마지막 원소이며 희토류 금속의 마지막이다. 그 후에 주기율표의 순서는 다시 원래로 돌아와 72번 하프늄부터 다시 계속된다. 대부분의 희토류 금속들의 가장 안정한 산화수는 +3이어서 희토류 이온은 쉽게 염화이온 또는 산소와 결합하여 다음 형태의 화합물을 생성한다.

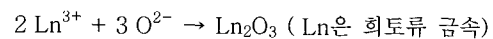
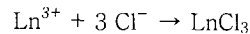


표 1. 희토류 원소 및 이온의 전자배치

Z	Element (Symbol)	Neutral	Ln ³⁺ ion
57	Lanthanum (La)	[Xe] 5d 6s ²	[Xe] (= [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶)
58	Cerium (Ce)	[Xe] 4f 5d 6s ²	[Xe] 4f
59	Praseodymium (Pr)	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
60	Neodymium (Nd)	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
61	Promethium (Pm)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
62	Samarium (Sm)	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
63	Europium (Eu)	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
64	Gadolinium (Gd)	[Xe] 4f ⁷ 5d 6s ²	[Xe] 4f ⁷
65	Terbium (Tb)	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
66	Dysprosium (Dy)	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
67	Holmium (Ho)	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
68	Erbium (Er)	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
69	Thulium (Tm)	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
70	Ytterbium (Yb)	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
71	Lutetium (Lu)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

2.1.2 희토류 이온들의 분광학적 성질 및 광증폭 원리

+3가의 란탄족 금속의 전자구조는 [Xe] 구조로부터 계속하여 4f 궤도함수가 순서대로 채워지는 4fⁿ (n=1~14)의 구조를 갖는다. 이들 4fⁿ 궤도함수는 바깥궤도 함수인 5s²와 5p⁶에 의해 비교적 효과적으로 차폐되기 때문에 주위 음이온 및 쌍극자 분자와의 상호작용에서 공유결합성은 거의 없고 정전기적 결합성만을 띠게 된다. 이러한 4fⁿ 궤도함수의 특성으로 인하여 란탄족 이온 및 이들 이온의 착화합물의 분광학적 특성은 d전자에 의해 특성이 이루어지는 전이금속과는 판이하게 다르며 전이금속속에서 흔하지 않은 발광을 내는 특성을 갖고 있다. 수용액 및 결정상태에서 대부분의 란탄족 이온의 착화합물이 보여주는 흡수 스펙트럼은 4f 전자배

치로부터 생기는 다중도의 바닥상태와 들뜬 상태 간의 전이에 해당한다. 일반적 전기 쌍극자에 의한 $4f \rightarrow 4f$ 간의 전이는 선택규칙에 의해 금지되지만, 실험적으로 $4f \rightarrow 4f$ 간의 전이흡수 스펙트럼이 관찰되었다. 이에 대한 이론적인 고찰이 60년대 중반에 Judd와 Ofelt에 의해 발표되었다.³ Judd-Ofelt 이론의 기본적 골격은 상이한 반전성 (parity)을 가진 궤도함수와 $4f^n$ 궤도함수 간에 결정장 포텐셜에 의하여 혼합이 일어나는 섭동이론이다. 즉 희토류 금속의 $4f^n$ -전자껍질의 에너지 준위는 같은 parity를 갖고 있어서 $4f^n - 4f^n$ 간의 전이는 금지되어 있다. 이와는 반대로 odd-parity 파장 함수와의 혼합으로 $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ 전이 또는 전하이동 전이 ($4f^n - 4f^{n-1}L^1$, L=ligand)와 혼합이 일어나서 일부 허용상태로 바뀌게 된다 (그림 2). 따라서 고체상에서는 흡수와 발광의 복사 단면적 (absorption and emission cross section)이 작고, 그에 따른 발광시간은 ms 정도로 매우 길다. 또한, 희토류 이온 주위의 전기장 영향으로 축퇴 되어진 $4f$ 에너지 준위가 이로 인해 Stark-splitting이 일어난다. 그러나 $5s^2$ 와 $5p^6$ 의 바깥 궤도함수에 의한 차폐로 인해 갈라짐의 크기가 작고, 그 결과로서 선풍이 좁은 발광이 일어나게 된다. 또한 이러한 전이는 희토류 이온주위에 배위하고 있는 리간드의 환경에 매우 민감하며 일반적으로 단순한 배위 환경에서보다는 복잡한 리간드 계와 만날 때 매우 강한 흡수전이나 방출전이를 나타내는 특징을 보여주고 있다. 이러한 전이를 초과민 전이 (hypersensitive transition)라고 한다. 그림 3은 희토류 이온의 에너지 준위를 항기호 (term symbol)와 함께 나타내었다.

희토류 이온은 발광 특성에 따라 크게 아래와 같은 세 그룹으로 나눌 수 있다.

그룹 1: 가시광선 영역에서 강한 발광이 일어나는 희토류 이온 (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+})

그룹 2: 가시광선 영역에서 약한 발광이 일어나는 희토류 이온 (Pr^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+})

그룹 3: 적외선 영역에서 발광이 일어나는 희토류 이온 (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+})

그룹 3에 해당하는 Er^{3+} 이온과 Nd^{3+} 이온이 발광하는 $1.53 \mu m$ 와 $1.34 \mu m$ 파장은 광통신에서 기본파장으로 이용되고 있다. Er^{3+} 착화합물의 $1.53 \mu m$ 발광은 $^4I_{13/2}$ 에너지 준위보다 더 높은 준위에서 전달된 에너지가 $^4I_{13/2}$ 까지 비발광성 전이를

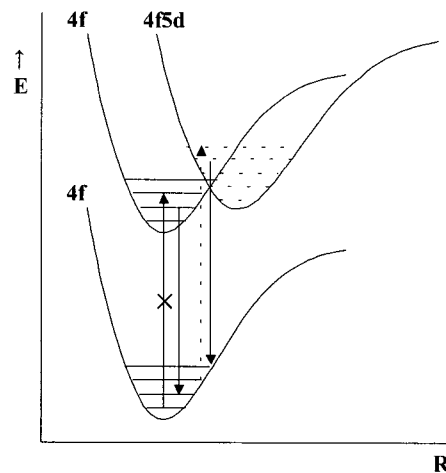


그림 2. 란탄족 이온에서 허용된 $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ 전이.

한 후에 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 발광성 전이가 일어나는 것으로 알려져 있다. Er^{3+} 이온의 광증폭 원리는 그림 4에 나타내었듯이 Er^{3+} 이온에 조사된 펌프 레이저 (488 nm , 980 nm 또는 1480 nm)의 광자 (photon)를 흡수하여 $^4I_{13/2}$ 에너지 준위보다 더 높은 에너지 상태로 들뜨게 되고, $^4I_{13/2}$ 에너지 준위보다 더 높은 준위에서 전달된 에너지가 준안정 들뜬상태 (metastable excited state)의 $^4I_{13/2}$ 까지 비발광성 전이를 하게 된다.

이때 준안정 들뜬상태의 에너지와 동일한 신호광 ($1.55 \mu m$)이 입사하게 되면 들뜬상태의 에너지는 신호광의 파장과 편광상태가 동일한 특성의 광으로 유도방출 (stimulated emission)하게 되고 전자들은 바닥상태로 떨어지게 된다 ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 발광성 전이). 결과적으로 입사된 신호광과 유도방출된 광 ($1.55 \mu m$)이 합해져서 신호광이 증폭이 되는 원리이다.

2.2 유기 광증폭 소재의 기본 개념 및 개발 현황

앞에서 설명하였듯이 기존의 광섬유 실리카에 도핑되는 Er^{3+} 농도는 $100 \sim 1000 \text{ ppm}$ 정도이며, 그 이상이 되면 Er^{3+} 이온 간의 상호작용에 의해 비발광 과정이 주로 일어나서 광증폭 효율이 급격히 떨어지게 된다. 이러한 이유로 실리카 광섬유에 Er^{3+} 을 도핑시키는 방법으로는 고이득 광증폭이 불가능하고, 따라서 평면도파로형 광증폭소자 (EDWA: erbium-doped waveguide amplifiers) 형태로 30 dB 정도의 광증폭을 기대하기가 어렵다. 이와 같은 문제를 해결하고 평면도파로형 광증폭 소자를 구현

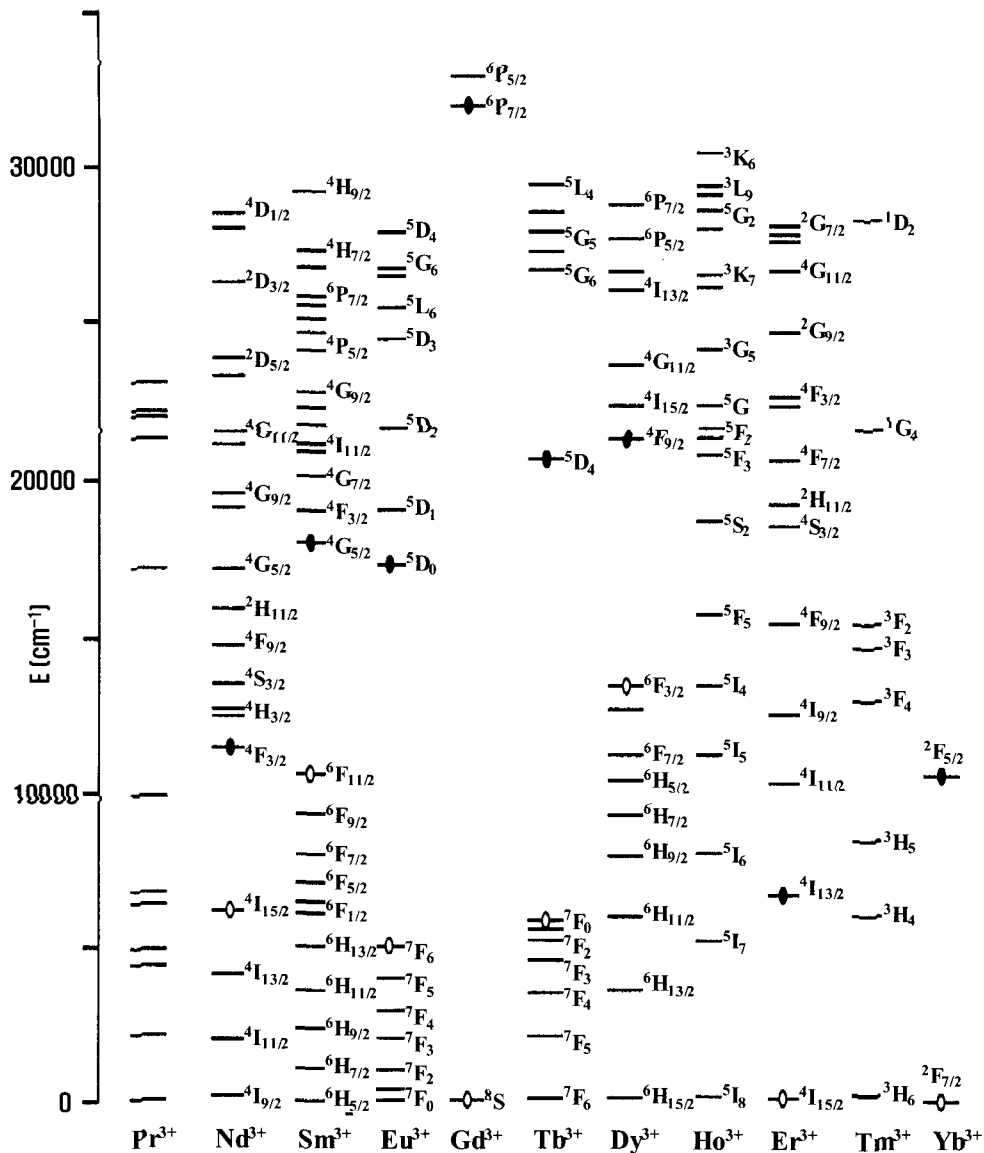


그림 3. 희토류 이온의 에너지 준위.

하기 위한 새로운 물질로서 유기 리간드가 붙어 있는 희토류 착염형 화합물과 고분자에 희토류 착염형 화합물을 도핑시킨 물질이 주목을 받고 있다.

2.2.1 유기 광증폭 소재의 기본 개념

기존의 무기계 광증폭 소재에 사용되는 SiO₂와 Al₂O₃ 등의 무기계에서 란타늄 이온의 자체의 낮은 몰흡광계수와 용해도로 인해 발광 세기가 약하며, 광증폭 이득을 높이기 위해 Er³⁺ 이온의 농도를 높이면 Er³⁺ 이온 간의 응집으로 비발광 경로 (energy migration, upconversion, excited state

absorption)를 통해 발광세기가 급격하게 감소하면서 낮은 광증폭 이득을 야기시킨다. 또한 충분한 광증폭 이득을 얻기 위해선 Er³⁺ 이온이 도핑된 광증폭 소재의 구조가 선형이 아닌 긴 loop 형태의 구조를 가지게 되어 소자 집적화 및 소자 제작공정이 어려운 단점이 있다. 최근 유기 리간드를 이용한 광증폭 소재로 이러한 문제점을 해결하기 위해 Er³⁺ 이온을 외부환경 (단분자, 용매 등)으로부터 효과적으로 단절시키고 몰흡광계수가 높은 유기리간드를 도입하려는 연구가 진행되고 있다.

유기 광증폭 소재의 기본 개념은 **그림 5**에 나타난 에너지 전달의 대략적인 모형으로 설명할 수 있다. 유기 리간드에서 빛 에너지를 흡수하여 일중항-일중항 전이 (singlet-singlet transition; $S_0 \rightarrow S_1$)로 여기된 일중항의 에너지가 계간교차 (intersystem crossing, ISC)에 의하여 삼중상태 (triplet state)로 여기에너지가 이동하며, 리간드의 삼중상태에서 희토류 이온으로 비복사성 에너지 전달 (non-radiative energy transfer; nonradiative ET)이 이루어진다. 이러한 유기계 광증폭 소재는 Er^{3+} 이온과 착물을 형성할 수 있는 유기 리간드로부터 에너지를 흡수하여 Er^{3+} 이온으로 에너지를 전달시킴으로써 Er^{3+} 이온을 직접 여기시키는 것보다 효과적으로 밀도 반전 (population inversion)을 높일 수 있어 외부광의 세기 (pump power)를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 이런 유기계 광증폭 소재는 앞서 서론에서 살펴본 바와 같이 광증폭용 소재로서의 응용성을 고려하여 희토류 금속 착화합물의 근적외선 발광에 대한 연구가 중요하게 인식되었다. 희토류 금속 착화합물의 발광은 리간드의 가장 낮

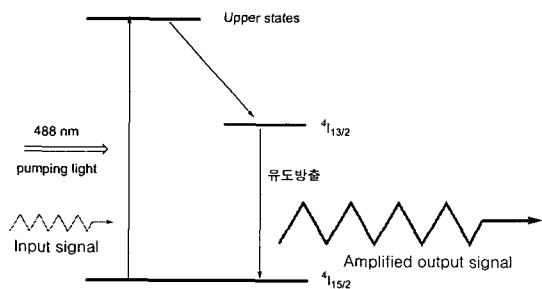


그림 4. Er^{3+} 이온의 광증폭 원리.

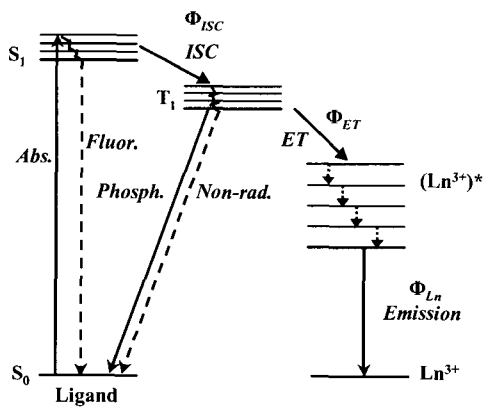


그림 5. 유기 광증폭 소재의 에너지전달 모식도.

은 삼중상태에서 희토류 중심 이온으로 에너지가 전달됨으로서 일어난다.

2.2.2 유기 광증폭 소재의 에너지 전달 메커니즘

에너지 전달은 복사성 에너지 전달과 비복사성 에너지 전달로 나눌 수 있다. 비복사성 에너지 전달에 대하여 Förster와 Dexter에 의하여 이론적으로 상세히 다루어졌다.^{4,5} 비복사성 에너지 전달과정을 설명하는 메커니즘으로는 정전기적 상호작용 (Coulomb interaction; Förster mechanism)과 전자교환 상호작용 (electron exchange interaction; Dexter mechanism)이 있는데, 두 메커니즘 모두 주계로부터의 발광에너지와 받계의 에너지준위 사이에 공명을 필요로 한다.

주계 (D^*)와 받계 (A) 사이에서 섭동에 의하여 일어나는 모든 전이는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.⁶

$$\text{Pr obability } (D^*A \rightarrow DA^*) \rightarrow \frac{2\pi}{h} (\rho) \langle \psi_i | H | \psi_f \rangle^2$$

여기서 ψ_i 는 초기상태의 파동함수이고, ψ_f 는 최종상태의 파동함수이다. ρ 는 초기상태와 최종상태가 상호작용할 수 있는 입자의 밀도를 나타낸다. H 는 ψ_i 와 ψ_f 이 짝지움에 의한 고유의 Hamiltonian이다. 전자에너지전달 (electron energy transfer)의 경우에 H 는 H_e (exchange interaction)과 H_c (Coulombic interaction)로 나누어진다. 주계의 파동함수 ($\psi(D^*)$)와 받계의 파동함수 ($\psi(A)$)로 에너지 전달 속도상수 (k_{ET})를 두 개의 메커니즘과 연관시켜서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$k_{ET}(\text{total}) \rightarrow (\psi(D^*)\psi(A) | H_e | \psi(D)\psi(A^*))^2 + (\psi(D^*)\psi(A) | H_c | \psi(D)\psi(A^*))^2$$

위의 식에서 정전기적 상호작용의 매트릭스 구성 성분은 주계와 받계의 전기적 전하구름 (electronic charge cloud)의 정전기적 반발작용을 나타내고 전자교환 상호작용의 매트릭스 구성성분은 주계와 받계의 전기적 전하구름 (charge cloud)의 전자 반발력을 나타낸다. **그림 6**과 같이 에너지 전달 메커니즘을 전자의 이동으로 설명하면 다음과 같다. 정전기적 상호작용의 본질 (**그림 6** (a))은 여기되어 있는 주계 D^* 의 LUMO에 있는 전자 1과 기저상태의 받계 A 의 HOMO에 있는 전자 2와 작용하

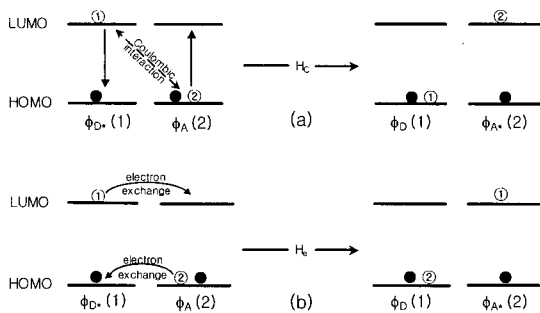


그림 6. 에너지 전달 현상에 관한 (a)정전기적 상호작용 (Förster mechanism) 및 (b) 전자상호교환 메카니즘 (Dexter mechanism)의 비교.

여 전자 1의 궤도운동이 전자 2의 궤도운동에 섭동이 일어나게 하고 공명이 일어나면 전자 1은 기저상태로 떨어지고 전자 2는 여기상태로 올라감으로 인하여 에너지 전달이 일어난다.

전자교환 상호작용의 본질 (**그림 6** (b))은 바닥상태 A의 LUMO와 여기상태 D*의 LUMO에 있는 전자 1과 중첩되어 있고, 여기상태 D*의 HOMO와 A의 HOMO에 있는 전자 2와 중첩되어 있는 상태에서 전자 1이 A의 LUMO로 이동하고 전자 2가 D의 HOMO로 이동되는 것으로 나타낼 수 있다. 이것은 결과적으로 충돌에 의한 에너지 전달현상과 유사하다. 두 메카니즘의 차이점은, 정전기적 상호작용은 어느 정도 거리가 떨어져 있는 상태(D*-A 간의 거리 30~50 Å)에서의 에너지 전달을 나타낸다. 다시 말하면 D*에 있던 전자는 D에 머무르고 A에 있던 전자는 A*에 위치한다. 따라서 정전기적 상호작용은 전자기장에 의하여 일어나고 물리적인 접촉이 필수조건이 아니다. 전자교환 상호작용은 이중의 전자 치환을 의미하는데 주계와 받게 사이에 전자구름의 중첩과 물리적인 접촉을 필요로 한다 (D*-A 간의 거리 10~15 Å). 정전기적 상호작용의 경우 에너지 전달이 일어나려면 쌍극자-쌍극자 상호작용이 일어나야 한다. 만약에 주계와 받게가 멀리 떨어져 있으면 주계의 궤도와 받게의 궤도사이에 중첩이 없기 때문에 정전기적 상호작용이 유일한 방법이다. 정전기적 상호작용 (Förster 메카니즘)은 쌍극자-쌍극자 메카니즘에 의한 에너지 전달속도 k_{ET} 는 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의한 에너지 E의 제곱항 E^2 과 관계되므로 다음과 같이 표현된다.

$$k_{ET}(\text{Coulombic}) = k \frac{K^2 k_D^0}{R_{DA}^6} J(\epsilon_A)$$

k : constant

K^2 : orientation factor of dipoles

k_D^0 : pure radiative rate

$J(\epsilon_A)$: spectral overlap integral

R_{DA} : donor-acceptor distance

전자교환 상호작용 (Dexter 메카니즘)의 경우는 주계의 궤도와 받게의 궤도가 필수적으로 중첩되어야 한다. 전자교환 에너지 전달의 속도에 대한 식은 다음과 같이 주어진다.

$$k_{ET}(\text{exchange}) \propto (h/2\pi) P^2 J \exp(-2R_{DA}/L)$$

J : spectral overlap integral

R_{DA} : donor-acceptor separation

P : specific orbital interaction

L : van der Waals radii

전자교환 상호작용은 순전히 양자역학적인 개념인데 이것은 전자들을 서로 구별할 수 없다는 관념에서 비롯된다. 위의 식을 보면 에너지전달 속도는 주계-받게 사이의 거리에 영향을 받기도 하지만 주계의 발광과 받게의 흡수에 의한 분광학적 중첩 (spectral overlap)이 매우 중요하다.

Förster 식과 Dexter 식을 비교해 보면 첫째, Förster 메카니즘에서는 유도된 쌍극자에 의한 에너지전달 속도는 R^{-6} 으로 감소하지만 Dexter 메카니즘에 의한 에너지전달 속도는 $e^{-2R/L}$ 로 감소한다. 따라서 Dexter 메카니즘의 속도상수 k_{ET} 는 두 분자 사이의 분광학적 중첩이 없으면 거의 무시할 정도로 작아진다. 둘째로 Förster 메카니즘의 전달 속도는 주계와 받게의 진동자 세기 (oscillator strength)에 의존하지만 Dexter 메카니즘의 전달 속도는 진동자 세기와 무관하다. 셋째로 쌍극자 메카니즘에 의한 에너지전달의 효율은 받게 전이의 진동자 세기에 주로 의존하지만, Dexter 메카니즘에 의한 에너지전달 효율은 진동자 세기에 직접 연관시킬 수 없다. 비록 두 개의 이론이 대조적이기는 하지만, 에너지전달 속도 k_{ET} 는 분광학적 중첩적분에 의존한다는 것을 알 수 있다.

2.2.3 유기 광증폭 소재의 개발현황

희토류 이온들은 몰흡광계수가 적어서 직접 여기

시키는 방법으로는 증폭된 발광을 얻기가 힘들다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 Er^{3+} 이온을 외부환경 (단분자, 용매 등)으로부터 효과적으로 단절시키고 물흡광계수가 높은 유기 리간드를 도입하여 에너지전달 현상을 이용한 유기 광증폭 소재의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 표 2는 무기계 광증폭 소재 및 유기계 광증폭 소재에 대한 광증폭 특성을 요약해서 나타내었다.

2.2.3.1 Diethylenetriaminepentaacetate acid (DTPA)계 유기 광증폭 소재

그림 7과 같은 DTPA계⁷ 리간드는 희토류 금속과 물에 용해도가 있는 안정한 1:1 착화합물을 형성한다고 알려져 있었다. 여기에 희토류 금속에 에너지를 전달할 수 있는 fluorescein과 tetrabromo-eosin을 도입한 착화합물 (AMFLU-DTPA, AMEO-DTPA)을 합성하고, TRIS-DCI buffer (0.01 M, pH 8)과 D_2O 하에서 적외선 영역에서의 발광을 관찰하였다. 특히, fluorescein을 포함하는 AMFLU-DTPA의 경우는 증감현상 (sensitization)이 효율적으로 일어남을 알 수 있었다. 이는 매우 낮은 삼중항 효율 (triplet efficiency)을 나타내는 fluorescein이 무거운 희토류 금속에 의해 계간교차 현

상이 증가되었기 때문에 보여진다. 또한 아르곤 가스를 주입하여 산소를 제거한 용액에서 전체 발광효율이 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 란탄족 화합물이 주위 환경에 따라 영향을 많이 받기 때문이다.

2.2.3.2 Calix[4]arene계 유기 광증폭 소재

초기 calix[4]arene 유도체들은 안테나가 없는 형

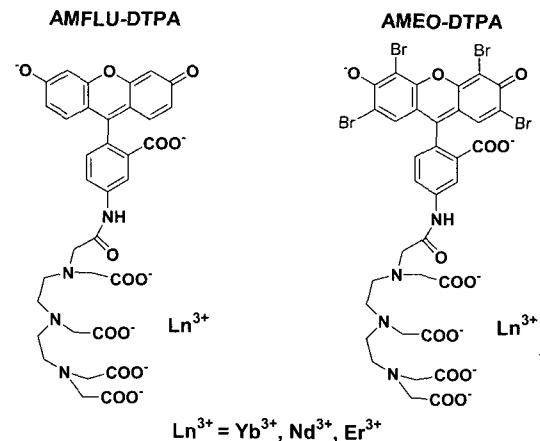


그림 7. DTPA계 착화합물의 화학적 구조.

표 2. 무기계 광증폭 소재 및 유기계 광증폭 소재

특성	물질	Er-Doped Glasses	Er-Doped Silicon	Er-Doped Organic Complexes
Host 매질		$SiO_2, Al_2O_3, Or Y_2O_3$	Si	organic complexes, PMMA, polyimides, optical fiber
Guest 매질		Er_2O_3, Er^{3+}	Er^{3+}	단순한 Er^{3+} 착화합물 단순한 Nd^{3+} 착화합물
반응 공정		sol-gel process/ Implantation	implantation deposition, or epitaxial recrystallization	mixing or blending
Transparency At 1.55 μm		very good	excellent	good
Waveguide Length		< 5 cm		<< 5 cm
Amplifying Wavelength		~1.53 - 1.56 μm		~1.53 μm 1.06 μm
Er^{3+} 이온 농도		< 1.0 wt% (<~ $10_{20} Er/cm^3$)		< 2.0 wt% (<~ $20_{20} \times Er/cm^3$)
이득 (dB/cm)		< 5 dB/cm (Er^{3+} 이온 농도 의존)		5 dB/cm (PL 측정됨) < 8.5 dB/cm
문제점		Er^{3+} 이온 고농도 도핑 $\Rightarrow Er^{3+}$ aggregation $\Rightarrow Er^{3+}-Er^{3+}$ interaction \Rightarrow upconversion process \Rightarrow 광증폭 이득 감소		Er^{3+} 이온 고농도 도핑 \Rightarrow aggregation & phase separation \Rightarrow 광증폭 이득 감소
광증폭 소재		Spiral type \Rightarrow bending loss		long straight waveguide 가능
광증폭 집적 소재 가능성		매우 좋음		좋음
연구개발 시기		> 1991 (implantation) > 1996 (SG process)	> 1991	> 1997
국가명		미국/일본/캐나다/프랑스/네덜란드	네덜란드/미국 (한국)	미국/일본/네덜란드

$$[dB/cm = -\frac{10}{L} \log \frac{I_{out}}{I_{in}}].$$

태의 착화합물이 보고되었는데, 최근에 앞에서 언급한 DTPA계 리간드 형태와 동일하게 calix[4]arene에 naphthalene, phenanthrene, triphenylene,⁸ fluorescein 이나^{9,10} dibenzoylmethane (DBM)과¹¹ 같은 안테나를 도입하여 여기과장을 좀더 장파장으로 이동시킴으로써 보다 효과적으로 안테나로부터 란탄 이온으로의 에너지전달을 달성하고자 하였다. 안테나를 이용한 에너지전달 효율에 가장 큰 영향을 미치는 3가지 요인은 안테나의 계간교차 양자효율, 안테나와 중심이온 간의 거리 그리고 주계와 반계와의 에너지 준위의 겹침이다. 이러한 에너지전달 효율을 증가시키는데에는 **그림 8**에서 보인 것과 같이 특정한 란탄 이온에 따라 calix[4]arene에 연결한 안테나의 종류와 그들의 공간적인 구조배열이 중요하다. 사용된 안테나의 종류와 calix[4]arene과 안테나 사이의 결합길이에 따라 일중항에서 삼중항으로의 계간교차의 효율과 발광색기가 변하게 된다. 또한 이러한 유기 광증폭 소재의 가장 큰 단점인 란탄 이온의 중심배위 환경에 따라 발광색기와 발광수명에 영향을 받으며, 양자효율이 여전히 낮은 특성을 나타내게 된다.

2.2.3.3 Hemispherand계 유기 광증폭 소재

근래에 들어와서 유기용매에서의 tetraazamacrocyclic 리간드로 사용한 Yb³⁺ 착화합물과 Nd³⁺ 착화합물의 적외선 영역에서의 발광현상이 보고되었다. 그 외에도 Yb³⁺ 단백질 착화합물의 발광에 대한 보고가 있었다. 광증폭용 희토류 착화합물의 근적외선 발광에 관한 주된 연구는 네덜란드 Twente 대학의 Reinhoudt 연구팀에 의해 이루어졌다. 이 그룹은 **그림 9**의 (a)와 (b) 형태의 polydentate hemispherands 리간드를¹²⁻¹⁴ 이용하여 환형과 비환형 형태의 착화합물을 합성하고, 488 nm의 Ar 이

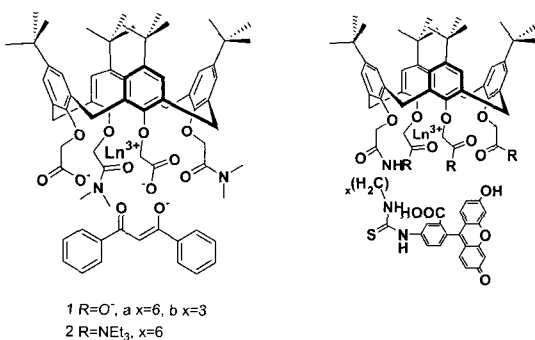


그림 8. Calix[4]arene계 착화합물의 화학적 구조.

온 펌프 레이저를 사용하여 Er³⁺ 이온의 직접 여기에 의한 1.53 μm에서의 발광현상을 관찰하였다. 또한 337 nm의 N₂ 레이저를 사용하여 유기 리간드를 여기시키고 에너지전달 현상에 의해 근적외선 영역에서 발광현상이 일어남을 관찰하였다. 또한, 광학적 성질 측정 시 DMF와 같은 용매 또는 중수소로 치환된 용매를 각각 사용함으로써 O-H 결합이 희토류 이온의 발광에 미치는 영향도 보고하였다. 그 외에도 **그림 9** (a) 구조의 착화합물의 C-H 기를 C-D기로 치환함으로써 C-H 결합과 C-D 결합이 희토류 금속 이온의 발광에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 C-H 결합의 진동 에너지가 희토류 이온의 가장 낮은 여기상태의 에너지 준위와 공명함으로써 비발광 소멸이 일어난다고 보고되었으며, C-D 결합이 이러한 소멸 현상을 줄인다고 발표하였다. 그러나 C-H 결합에 의한 소멸은 실제 발광에 지배적인 영향을 주지 않는다고 하였다. 그 외에도 또한 온도가 증가함에 따라서 희토류 금속의 흡광계수 (absorption coefficient)가 감소하여 발광이 줄어든다고 하였다.

앞서 설명한 polydentate hemispherand 리간드 구조에 terphenylene (c)^{15,16} 혹은 lissamine (d)^{17,18} 을 도입하여 근적외선 영역에서의 발광현상을 관찰하였다. 이러한 terphenylene이나 lissamine 등은 안테나 발색단 (chromophore)으로 작용한다. 즉 이들은 비교적 높은 계간교차 양자효율 (ISC quantum efficiency)을 나타내기 때문에 발색단의 삼중항에 의해 희토류 금속이 쉽게 여기될 수 있도록 하였다.

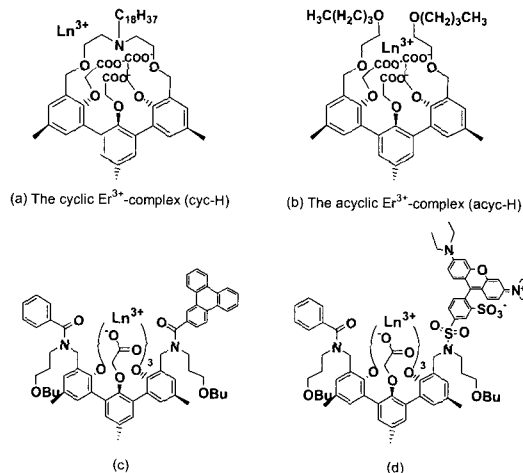


그림 9. Hemispherand계 착화합물의 화학적 구조.

2.2.3.4 Erbium (III)-chelated tris (8-hydroxy-quinoline) 계 유기 광증폭 소재

앞서 설명한 희토류 금속의 근적외선 발광에 대한 연구에서는 광증폭용 소재로서의 응용성뿐만 아니라 근적외선 영역 전계발광 소자로서 응용성도 타진하고 있다. 이러한 연구는 영국의 London 대학의 W. P. Gillin과 R. J. Curry에 의해 이루어졌다. 이들은 **그림 10**에서 보는 것과 같이 실리콘원소에 도핑할 수 있는 tris (8-hydroxyquinoline) 계통의 ErQ를¹⁹⁻²¹ 합성하고, 351과 457 nm의 Ar 이온 레이저로 여기시켜서 가시광선과 근적외선 영역에서의 발광현상을 관찰하였다.

이들은 300 K에서 1.54 μm 의 근적외선 영역을 관찰하였다. 또한 ITO/TPD/ErQ/Al의 유기 소자를 제작하여 근적외선 영역에서의 전기발광현상 (electroluminescence, EL)을 관찰하였다. 이 외에도 현재는 일본과 미국에서 이러한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 일본 Osaka 대학의 S. Yanagida 연구팀은 **그림 11** (a)에서 보는 것과 같은 tris(dibenzoyl-methanato) (monobath-phenanthroline) 리간드를 사용하여 희토류 착화합물 ($\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath}$)을^{22,23} 합성하고, 이를 유기 단분자 발광 소자로 제작하여 근적외선 영역에서의 발광을 관찰하였다.

또한 미국 Ohio 주립 대학의 R. G. Sun은 **그림 11** (b)에서 보여준 $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ ²⁴ 착화합물을 합성하여 PVK (polyvinylcarbazole) 고분자 매질에 도핑하여 발광소자를 제작하였다.

2.2.3.5 Porphyrin계 유기 광증폭 소재

Florida 대학의 연구자들은 기존에 알려져 있던 포르피린을 리간드로 사용하는 $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$ 착화합물을²⁵ 합성하고 (**그림 12** (a)), 광학적 특성이 잘 알려져 있는 MEH-PPV (**그림 12** (b))와 PPP 계통의 고분자 매질 (PPP-OR 11) (**그림 12** (c))에 도핑하여 전계 발광 소자 물질로서 응용성을 확인하였다. 특히 포르피린은 계간교차 양자효율이 거의 100%를 나타내고, 이는 발색단의 삼중항에 의해 희토류 금속을 쉽게 여기시킬 수 있는 증감제 (sensitizer)로 작용하기 때문이다.

2.2.3.6 덴드리머형 유기 광증폭 소재

앞서 설명한 유기 단분자 리간드 외에도 **그림 13**에서 보는 것과 같은 덴드리머 형태를 포함하는 초분자체 리간드를 사용한 희토류 이온 착화합물에 대한 보고도 있다. 특히 불소를 포함하는 착화합물은 3%의 높은 양자효율 나타낸다.²⁶ 이는 고에너지의

진동과 용매분자를 완전히 배제하였기 때문에 보여진다. 그 외에도 독일 본대학의 Vögtle은 희토류 금속과 강한 배위를 하는 것으로 알려진 아마이드 (amide)기로 이루어진 덴드리머를^{27,28} 합성하였는데, 이 덴드리머의 경우는 말단에 24개의 dansyl기를 포함하고 있어서 희토류 금속에 에너지를 전달해 주는 효과가 있다. 이들은 산소를 제거한 용액

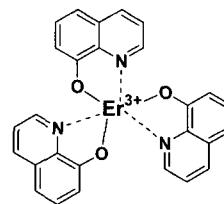


그림 10. ErQ 착화합물의 화학적 구조.

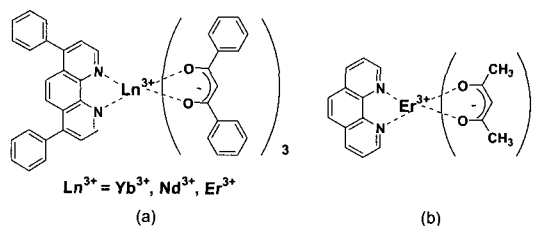


그림 11. (a) $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath}$ 와 (b) $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ 착화합물의 화학적 구조.

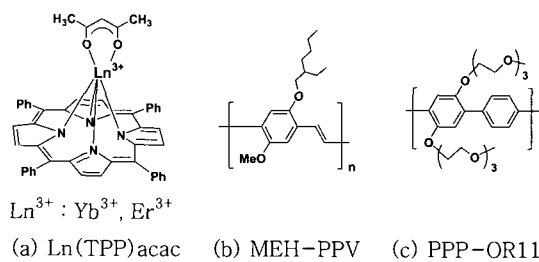


그림 12. $\text{Ln}(\text{TPP})\text{acac}$ 착화합물 및 고분자 매질의 화학적 구조.

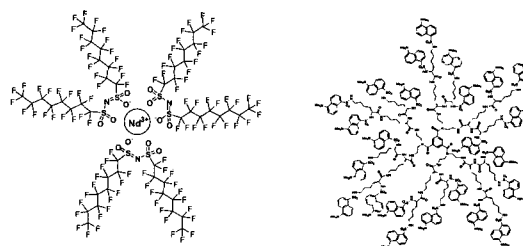


그림 13. 덴드리머형 리간드의 화학적 구조.

상에서 근적외선 영역에서의 발광을 관찰하였다.

2.2.3.7 고분자 광증폭 소재²⁹

고분자 증폭소자는 1993년에 일본 Keio 대학에 의해 처음으로 발표된 PMMA계 고분자 광섬유 코아 매질에 유기 염료를 1 ppm 정도의 농도로 도핑한 광섬유 증폭 소자이다. 이때 만들어진 광소자의 길이는 50 cm로 비교적 길고, 30 dB 정도로 아주 우수한 증폭 특성을 보였다. 그러나 이는 발광 과정이 자발적인 발광에 의한 것이어서 광증폭 시간이 짧기 때문에 평면도파로형 광증폭 소자에는 활용할 수 없다. 이를 극복하기 위해서, 이 연구팀은 PMMA계 고분자 광섬유에 증폭 효과가 있는 희토류 금속을 도핑하여 광증폭 고분자 소자를 발표하였다. 최근 미국의 Texas (Austin) 대학의 Kuzyk 연구팀은 수용성 고분자인 photolime gel에 Nd³⁺을 도핑하여 스펀코팅법으로 2.2 cm의 매우 짧은 광증폭 소자를 제작 발표하였으며, 증폭 과정은 1.06 μm이며, 증폭 이득은 8.5 dB로 비교적 우수하였다. 네덜란드 Philips 사에서는 테프론 모세관에 MA계통인 라울릴 메타크릴레이트 단량체를 채우고 난 다음, 여기에 희토류 금속인 Eu³⁺을 도핑한 후 중합하여 1.5 cm 정도의 매우 짧은 고분자 광섬유 형태의 광증폭 소자를 개발하였는데, 증폭 이득은 4.1 dB로 보고하였다.

최근 들어 일본의 NTT 광전자연구팀, 미국의 여러 대학 (Colorado대학, Arizona대학) 및 기업연구소 (Bellcore, Corning), 및 캐나다의 McGill대학 등에서 저온 졸-겔 화학을 이용해서 희토류 금속을 균일하게 무기 고분자 매질 (SiO₂)에 주입한 손님-주인 계의 광증폭 재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 1996년도에는 이 방법으로 평면도파로형 광증폭 소자와 WDM과의 집적화된 광증폭 소자 개발이 보고되었다. 그러나 이 계의 문제로는 희토류 금속들의 용해도가 낮아서 도핑 농도가 제한되어 광증폭 효과가 낮다는 점과 희토류 이온-실리카 간의 상 분리 문제점으로 광증폭 효과가 아주 낮다는 것이다.

2.3 유기 광증폭 소재의 발광효율 및 여기자 거동

2.3.1 발광효율

그림 5와 같이 안테나로부터 여기되어 희토류 이온에서 발광하는 시스템에서의 양자효율 (quantum yield) Φ_{tot} 은 각각의 단계, 즉 리간드, 리간드의 계간교차 (ISC), 희토류로의 에너지 전달, 희토류 이온의 발광 등의 양자효율을 곱하여 다음과 같이 얻

어진다.

$$\Phi_{tot} = \Phi_{ISC} \Phi_{ET} \Phi_{Ln} = \Phi_{transfer} \Phi_{Ln}$$

여기서 $\Phi_{transfer} = \Phi_{ISC} \Phi_{ET}$ 이고, 리간드의 삼중 상태는 희토류 이온의 발광 에너지 준위보다 충분히 높아야 한다. 전체 양자효율 (Φ_{tot})의 일부는 희토류 이온의 발광단계의 양자효율에 의하여 결정된다. 일반적으로 여기된 희토류 이온으로부터 비복사성 전이가 일어나는데, Φ_{Ln} 는 언제나 1보다 작다. 희토류 이온의 발광에너지 준위로부터 일어나는 복사성과정의 속도를 k_r , 비복사성 과정의 속도를 k_{nr} 이라고 하면 희토류 이온의 양자효율은

$$\Phi_{Ln} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \tau k_r$$

와 같이 주어진다. 여기서 $\tau = (k_r + k_{nr})^{-1}$ 은 희토류 이온의 여기상태에서의 평균수명이다. 따라서 Φ_{tot} , τ , Φ_{Ln} 을 측정하면 $\Phi_{transfer}$, k_r , k_{nr} 을 구할 수 있다. 복사성 속도 (radiative rate)는 발광전이의 확률과 관계가 있는데 희토류 이온과 주위의 환경에 따라 다르지만 대체적으로 1000 s⁻¹ 정도이다.

2.3.2 여기자의 평균수명

자발적인 발광에 의하여 E_i의 여기상태에 있는 분자가 낮은 에너지 준위인 E_k (k = 0, 1, 2)로 전이가 일어나는 확률 (P_{ik})은 Einstein 상수 A_{ik}와 연결하여 다음과 같이 표현된다.

$$dP_{ik}/dt = A_{ik}$$

그림 14 (a)와 같이 E_i 준위로부터 여러 개의 낮은 준위로 전이가 일어날 때 전체 전이 확률은 A_i

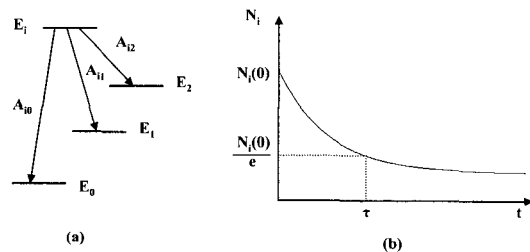


그림 14. 에너지 준위 i로부터의 발광전이 : (a) 에너지 준위의 발광 경로, (b) 발광 곡선 $N_i(t)$.

= $\sum A_{ik}$ 로 표현되고, 시간 dt 동안 감소하는 수 dN_i 는 다음과 같이 된다.

$$dN_i = -A_i N_i dt$$

위의 식을 적분하면

$$N_i(t) = N_{i0} e^{-A_i t}$$

이 된다 (그림 14 (b)). 여기서 N_{i0} 는 초기의 분자 수이고, 시간 $\tau = 1/A_i$ 후의 분자수 N_i 는 초기값의 $1/e$ 로 감소하는데 이때의 τ 를 평균수명이라고 부른다. 여기된 유기분자들의 평균수명은 주로 ns~ps 영역이지만, 희토류 이온들의 4f-4f 전이는 주로 ms 영역인 것으로 알려져 있다.

평균수명의 측정방법은 영역에 따라 두 가지 방법으로 나누어진다. 발광 수명이 짧은 ps-ns 영역에서는 TCSPC (time correlated single photon counting) 방법을³⁰ 이용하고 평균수명이 긴 ms 영역에서는 MCS (multichannel scaling) 방법을 이용한다. TCSPC의 원리는 반복속도 (repetition rate)가 높은 광원을 사용하여 광원에서 나온 빛을 기준 신호 (reference signal)로 사용하고 시료에 흡수되었다가 발광하여 나오는 단일 광자를 관측하여 두 신호의 시간차를 측정하고, 각각의 다른 시간대에 관측되는 수를 통계적으로 처리하여 평균수명을 측정하는 방법이다.

2.3.3 양자효율 및 측정법³¹⁻³⁵

양자효율 (quantum yield, η)은 어떤 분자에 의해 흡수된 에너지에 대한 방출된 에너지의 비로 표현한다.

$$\eta = \text{number of quanta emitted} / \text{number of quanta absorbed}$$

지금까지 많은 물질에 대한 양자효율이 이미 밝혀졌으며, 이들 값은 물질의 여기에 사용된 빛의 파장에 따라 달라진다. 또한 양자효율은 온도 의존성을 가지고 있어 시료 주위의 온도환경에 따라 그 값이 달라진다. 양자효율이 높으면 물질의 형광이 보다 크게 관찰되는 반면, 양자효율이 0 이거나 0에 가까운 물질은 형광을 관찰하기 어렵다. 대표적인 유기 물질의 양자효율이 표 3에 정리되어 있다.

양자효율의 값은 일반적으로 형광 양자효율이 1로 알려져 있는 황산퀴닌과 같은 표준물질의 묶은

표 3. 대표적인 유기 물질의 형광 양자효율

물질명	용매	양자효율
9-Aminoacridine	Ethanol	0.99
Rodamine B	Ethanol	0.97
Fluorene	Hexane	0.54
1-Dimethylaminonaphthalene-4-sulfonate	Water	0.48
Anthracene	Hexane	0.33
Sodium salicylate	Water	0.28
Riboflavin	Water, pH 7	0.26
Naphthalene	Alcohol	0.12
Phenanthrene	Alcohol	0.10
Uranyl acetate	Water	0.04

* 용액의 농도는 10^{-3} M 정도이며, 온도는 21 °C, 25 °C에서 측정하였음.

* 모든 값은 황산퀴닌 10^{-3} M의 양자효율 0.51을 기준으로 하였음.

용액에 대한 형광을 측정함으로써 상대적인 값으로 측정할 수 있다. 여기에 측정하고자 하는 시료의 형광을 측정하여 다음과 같은 식을 사용함으로써 시료의 양자효율을 결정할 수 있다.

$$\eta_{\text{시료}} = \eta_{\text{표준물질}} \times \frac{F_{\text{시료}}}{F_{\text{표준물질}}} \times \frac{q_{\text{표준물질}}}{q_{\text{시료}}} \times \frac{A_{\text{표준물질}}}{A_{\text{시료}}}$$

여기에서 F 는 표준물질과 시료 각각의 형광 스펙트럼의 면적 적분값으로 형광측정치를 의미하며, q 는 표준물질과 시료를 측정할 때 각각의 광원으로부터 방출된 광자의 양으로 스펙트럼으로부터 직접 얻어진다. 또한 A 는 표준물질과 시료 각각의 흡광도를 나타낸다. 이러한 과정을 통한 양자효율의 결정 방법은 아직까지도 일반적으로 널리 사용되고 있지만, 표준물질로부터 측정한 값과 시료로부터 측정한 값을 사용하여 상대적인 비로 시료의 양자효율을 결정하므로 간접적인 측정 방법이라 할 수 있다. 이러한 간접적인 측정방법과는 달리 근래에는 적분구 (lab sphere)를 사용하여 시료에 의해 흡수된 광자의 양과 시료에서 방출된 광자의 양을 직접 측정하여 양자효율을 구하는 직접적인 방법이 알려져 사용되고 있다.

직접적인 방법 (그림 15)으로 양자효율을 측정할 때 사용하는 적분구는 내부가 비어 있고, 내면은 모두 반사물질로 덮여 있다. 이 반사물질은 일반적으로 황산바륨이 사용된다. 이상적인 적분구 내부로 광원의 빛이 들어오면 적분구 내부공간으로 격

렬하게 재분산되어 시료에 직접 또는 간접적으로 흡수된다. 이렇게 흡수된 여기광에 의해 시료는 방출광을 발산하며, 발산한 방출광은 적분구 내부 벽면에 반사된다. 적분구 내에 반사된 방출광은 적분구의 출구로 모여 검출된다. 직접적인 방법을 통한 양자효율 측정실험은 크게 세 단계로 수행된다. 첫 번째 단계에서는 적분구 내에 시료는 없이 여기광만을 조사하고 여기광의 스펙트럼을 측정한다 (그림 15 (a)). 두 번째 단계에서 적분구 내에 시료를 위치하고 여기광을 적분구의 벽면에 조사하여 여기광과 방출광의 스펙트럼을 측정한다 (그림 15 (b)). 세 번째 단계에서는 적분구 내에 시료가 있는 상태에서 여기광을 시료에 직접 조사하여 여기광과 방출광의 스펙트럼을 측정한다 (그림 15 (c)). 모든 실험단계에서 여기광 또는 반사광이 직접 검출기로 들어가는 것을 막기 위하여 출구 바로 앞에 baffle을 설치한다. 직접적인 방법으로 양자효율을 측정하는데 있어서 전체 측정장치의 감도를 보정하는 것이 매우 중요하며, 광원에서 방출되는 광자의 양을 정확히 알아내는 과정이 필요하다.

양자효율 측정실험의 세 단계는 각각 다음과 같은 의미를 갖는다. 첫 번째 단계에서는 여기광으로부터 방출되는 광자의 양 (L_a)을 측정한다. 두 번째 단계에서는 여기광이 반사되었다가 시료에 재흡수되고 남은 광자의 양 (L_b)과 반사된 빛으로부터 영향을 받아 시료로부터 방출된 광자의 양 (P_b)을 측정한다. 마지막으로 세 번째 단계에서는 여기광이 시료에 직접 조사되어 시료에 흡수되고 남은 여기광의 광자의 양 (L_c)과 이 때 방출된 방출광의 광자의 양 (P_c)을 측정한다. 각각 측정된 값들을 사용하여 반사된 여기광이 재흡수되는 과정을 보정하여 정리하면 시료의 흡수도 A 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$L_b = L_a(1 - \mu)$$

$$L_c = L_a(1 - A)(1 - \mu)$$

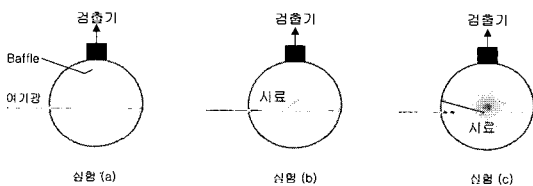


그림 15. 양자효율 측정실험 개요도.

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right)$$

여기에서 μ 는 적분구내에서 레이저가 반사되는 광자량이다. 또한 방출광의 경우도 재흡수되어 나타나는 경우를 고려하여 정리하면, 최종적으로 양자효율 (η)은 다음과 같이 정의된다.

$$L_c = P_c(1 - A)(L_b + P_b) + \eta L_a A$$

$$\eta = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A}$$

3. 평면도파로형 유기 광증폭 소자

3.1 평면도파로형 광증폭 소자의 구조

평면도파로형 광증폭 소자는 SiO₂ 등의 무기물 광증폭기와 같은 모양을 갖으며 제작과정은 무기물 질보다 간단하고, 소자의 크기가 Er³⁺ 이온이 도핑된 광섬유 증폭기보다 훨씬 작으며, 고밀도 집적화가 가능하다.²⁹

평면도파로형 광소자는 그림 16과 같이 채널(channel) 형태나 릿(rib) 형태로 실리콘 기판 위에 제작할 수 있으며 굴절률이 높은 광도파로(waveguide 또는 core)층이 낮은 굴절률의 클래딩(cladding)층 사이에 놓이게 되어 광신호 등이 이곳에

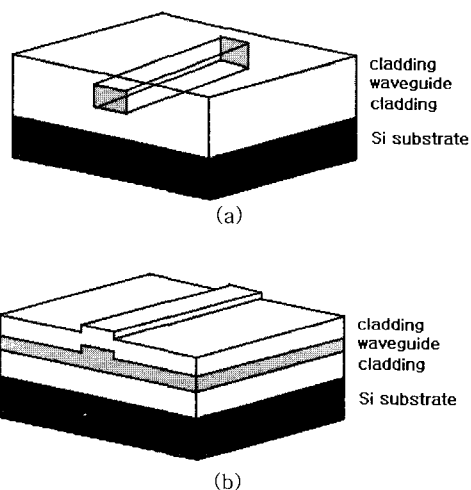


그림 16. 평면도파로형 광소자. (a) 채널(channel)형 광도파로, (b) 릿(rib)형 광도파로.

간혀 진행할 수 있게 한다. 또한 이 광도파로층에는 Er^{3+} 이온이 도핑되어 있어 또한 광증폭의 기능을 하게 된다. 이러한 Er^{3+} 이온이 도핑된 평면도파로형 광증폭 소자 (EDWA: erbium-doped waveguide amplifiers)의 구조도를 **그림 17**에서 보여주고 있다.³⁶ EDWA 구조도에서 펌프광 (0.98 μm 또는 1.48 μm)과 신호광 (1.55 μm)이 WDM으로 도파되어 들어가서 평면 광증폭 소자 안으로 동시에 입사되므로 신호광이 증폭된다. 이러한 평면도파로형 광증폭 소자는 신호광이 WDM과 1×4 광분할기 (SPL : splitter)를 통해 출력될 때 그 세기가 1/4배로 줄어드는 손실을 보상하기 위해 사용되어진다.

3.2 유기 광증폭기의 이득

3.2.1 이득 계산

3.2.1.1 직접적인 펌핑으로 신호광을 증폭할 경우

Er^{3+} 이온의 증폭 원리를 간단하게 2준위 상태의 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 발광성 전이로 간주하여 얻어진 율방정식 (rate equation)을³⁷ 보면

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 R - N_2 W_2$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 R + N_2 W_2$$

이 되고, 정상상태에서 이 방정식들을 풀어보면

$$N_1 = \frac{W_2}{W_2 + R} N$$

$$N_2 = \frac{R}{W_2 + R} N$$

이 된다. 여기서 N_1 과 N_2 는 각각 바닥상태와 첫

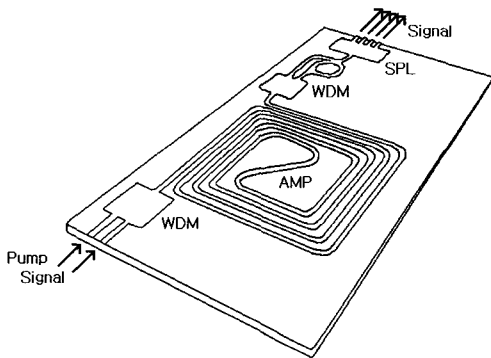


그림 17. EDWA 구조도.

번째 들뜸상태의 Er^{3+} 이온의 밀도이고, $W_2 = 1/\tau_2$ 는 Er^{3+} 이온의 감쇠율 (decay rate), $R = \sigma_a P \lambda / (hca)$ 는 Er^{3+} 이온의 펌핑율, P 는 펌프 광의 power, σ_a 는 흡수 단면적, λ 는 펌프광의 파장, h 는 플랑크 상수, c 는 광속도, a 는 광도파로 코어의 단면적이고 $N = N_1 + N_2$ 로 총 Er^{3+} 이온의 농도이다. 광 이득은 G 로 표시하며 다음과 같이 dB 단위로 나타낸다.

$$G(dB) = 10 \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = 4.34 \times g z$$

여기에서 I_0 는 광도파로 입력단에서 신호광의 세기이고, $I = I_0 e^{gz}$ 는 광도파로를 따라 진행되는 신호광의 세기이며, z 는 광도파로 길이, g 는 이득 계수로

$$g = \sigma_e (N_2 - N_1) \alpha$$

로 나타내며, σ_e 는 방출 단면적, α 는 광도파로 코어 안으로 광을 구속하는 구속인자이다. 펌프광에 의해 밀도반전이 발생하게 되면, 즉 $N_2 > N_1$ 이 되어 이득계수가 양수가 되므로 광 이득을 얻게 된다.

3.2.1.2 유기 리간드를 경유한 간접적인 펌핑으로 신호광을 증폭할 경우

유기 리간드를 경유하여 에너지 전달과정을 거친 후 Er^{3+} 이온을 증폭시키는 원리를 **그림 18**에서 보여주고 있다.

Er^{3+} 이온의 바닥상태 및 첫 번째 들뜸상태의 농도를 율방정식을³⁷ 통해보면

$$\frac{dN'_1}{dt} = -W_p N'_1 + W_{N'3} N'_3 + W_{N'2} N'_2 + W_{et} N'_2 N_1$$

$$\frac{dN'_2}{dt} = W_{isc} N'_3 + W_{N'2} N'_2 - W_{et} N'_2 N_1$$

$$\frac{dN'_3}{dt} = W_p N'_1 - W_{N'3} N'_3 - W_{isc} N'_3$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -W_{et} N'_2 N_1 + W_2 N_2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{et} N'_2 N_1 - W_2 N_2$$

$$N'_1 + N'_2 + N'_3 = N_1 + N_2 = N$$

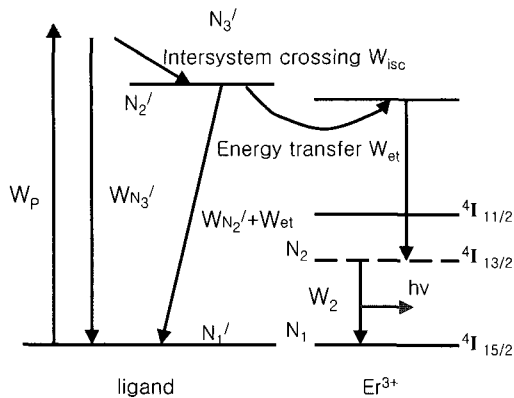


그림 18. 펌프광이 리간드를 경유하여 Er³⁺ 이온으로의 에너지 전달 모델.

이다. 여기에서 N_1' 은 바닥상태에 있는 리간드의 농도이고, N_2' 은 삼중상태에 있는 리간드의 농도이며, N_3' 은 들뜬 일중상태의 리간드 농도이다. N_1 과 N_2 는 바닥 상태 및 첫 번째 들뜬상태에 있는 Er³⁺ 이온의 농도이며, W_{et} 는 에너지 전달율이고, W_p 는 바닥상태에 있는 리간드의 일중상태에서 들뜬 일중상태로의 펌핑율, W_{isc} 는 계간교차율, W_{pN_3} 는 리간드가 들뜬 일중상태에서 바닥 일중상태로의 감쇠율, W_{pN_2} 는 삼중상태에 있는 리간드가 일중상태로의 감쇠율이며, W_2 는 Er³⁺ 이온의 감쇠율이다. 정상상태에서 이 방정식들을 풀어보면,

$$N_1 = \frac{W_2}{W_2 + W_{et} N_2'} N$$

$$N_2 = \frac{W_{et} N_2'}{W_2 + W_{et} N_2'} N$$

$$N_2' = \frac{W_{isc} W_p}{(W_{N_2'} + W_{et} N_1)(W_{N_3'} + W_{isc} + W_p) + W_{isc} W_p} N$$

이 된다. N_1 과 N_2 에 대한 식을 이득계수를 구하는 식에 대입하여 광증폭 이득 값을 얻는다.

3.2.2 광증폭 이득의 실험적 측정방법

광증폭 이득 (optical amplification gain; OA gain)을 얻기 위해서는 그림 19와 같이 펌프광 및 신호광이 필요하며, 펌프광의 에너지를 Er³⁺ 이온에 전달하는 방법에 따라 그 성능의 차이가 생긴다. 광증폭 이득의 측정은 펌프광에 의해 Er³⁺ 이온이 도핑된 활성매질이 밀도반전이 되어있는 상태에서 광도파로로 입력되는 신호광과 출력되는 신호광의

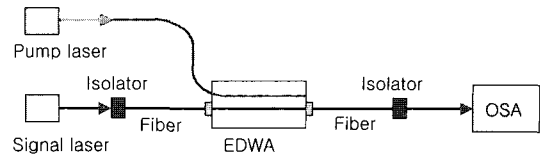


그림 19. EDWA의 OA gain 측정 장치도.

세기 비로 측정한다.

펌프 레이저 광속이 Er³⁺ 이온으로 도핑된 활성매질로 전달되는 방법에는 두 가지가 있다. 하나는 신호 레이저 광속이 전달되는 광도파로로 직접 펌핑 레이저 광속을 나란히 입력하는 방법이 있고, 또 다른 방법은 두 광도파로가 일정 거리로 가까워지게 되면 각각의 도파로로 진행하던 광파의 에너지가 서로 교환하게 되어 펌프광 광도파로 안의 펌프 광속들이 신호광속이 진행하는 광도파로로 그 에너지를 전달하여 Er³⁺ 이온을 들뜨게 하는 방향성 결합방법이 있다. 이때 신호광이 전송되는 도파로의 단면적이 펌프광이 전송되는 단면적보다 작기 때문에 신호광이 펌프광 도파로로 넘어가지는 않고 펌프광만 신호광이 전송되는 도파로로 전달되게 된다. 전자의 방법은 펌프광의 에너지가 입력단 부근에서 급격하게 흡수되고 사라지게 되어 밀도반전이 광도파로 입력단과 출력단 사이에서 그 차이가 심하게 벌어지게 된다. 후자의 경우는 펌프광이 일정한 거리를 진행하면서 균일하게 밀도반전을 만들어 전자보다는 우수한 펌핑 효과를 보인다. 펌프 레이저의 출력은 대략 수 백 mW 이상이 사용되어지고, 이러한 고출력 펌프 레이저에 의해 Er³⁺ 이온이 도핑되어 있는 광도파로에 밀도반전이 일어나게 되며, 신호광이 진행하면서 유도 방출이 발생하게 되어 약한 신호광은 증폭되어 광증폭 이득을 얻게 된다. 또한 펌프 광속의 방향에 따라 증폭방법이 세 가지로 나눌 수 있는데, 첫번째는 신호광과 동일 방향으로 펌프 광속이 진행하게 하여 증폭하는 방법으로 전방향 펌핑 (forward pumping) 방법이라 한다. 전방향 펌핑 방법은 잡음 지수가 우수하며, 주로 전치 증폭기에 많이 사용된다. 두 번째는 신호광과 반대방향으로 펌프 광속을 진행시키는 방법으로 역방향 펌핑 (backward pumping) 방법이라고 한다. 역방향 펌핑 방법은 높은 출력을 갖으며, 광선로 증폭기에 사용된다. 마지막 세 번째는 광도파로 입력단과 출력단 두 곳에서 양방향으로 펌프 광속을 진행시키는 방법으로 양방향 펌핑 (bidirectional pump-

ping) 방법이라 한다. 양방향 펌핑 방법은 앞의 두 가지 방법의 장점을 모두 갖는다. 위에서 간단히 소개한 펌프광과 신호광의 결합방법에 따라 여러 가지 증폭 방법이 발생한다. 이러한 증폭기의 광증폭 이득은 **그림 19**와 같이 펌프 레이저 (pump laser), 신호 레이저 (signal laser), 광섬유 (optical fiber), EDWA, 광반사 방지기 (optical isolator), 광스펙트럼 분석기 (OSA : optical spectrum analyzer)의 구성을 통해 얻을 수 있다. 이때 펌프광과 신호광의 세기, 파장 변화에 따른 광 이득분포들을 OSA로 통하여 측정한다.

3.3 유기 광증폭 소자의 개발 현황

최근에 광통신의 급격한 증가로 인하여 대용량 통신이 가능한 광통신망 구축이 필수적으로 요구되며, 이를 해결하기 위해 각종 통신 시스템과 연동이 가능한 광통신 부품의 개발이 중요해지고 있으며, 이로 인한 광통신 부품의 수요도 증가할 전망이다. 광통신 시스템에서 장거리 전송을 하는 경우 광섬유를 통한 광신호는 산란과 흡수 등에 의하여 감소된다. 이를 보상하기 위해서 중간에 광신호를 증폭해야 하는데 이런 작업을 해주는 것이 광증폭기이다.

광신호를 증폭하기 위해서 크게 두 가지 방식이 있는데 첫번째는 광신호를 전기신호로 변환하여 증폭한 후 다시금 광신호로 변환하는 방식이 있는데 이는 장치가 복잡하고 커서 급격히 증가하는 통신량을 감당하려면 많은 비용이 소요된다. 두번째는 광증폭기를 사용하여 광신호를 전기적인 신호로 변환하지 않고 직접 광신호를 증폭하는 것이다. 광증폭기는 증폭원리에 따라 반도체 광증폭기 (semicon-

ductor optical amplifier : SOA)와 광섬유 증폭기로 구분된다. 그 중 광섬유 증폭기는 EDFA (erbium-doped fiber amplifier), EDWA (erbium-doped waveguide amplifier), 라만 증폭기 (raman amplifier)로 구분된다.

표 4는 광통신 시스템에서 광신호를 증폭하기 위해 많이 연구되어지고 있는 광섬유 증폭기중 EDFA, EDWA 및 SOA에 대해 광증폭 이득 (OA gain), 잡음지수 (noise figure)에 관하여 기술적인 비교를 보여준다. **표 5**에서는 EDWA 및 EDFA를 제작하여 판매하는 국내외 업체들의 기술에 대하여 보여준다. **표 4**와 **5**에서 보여주듯이 EDFA는 큰 이득을 얻을 수 있으나 크기가 크고 가격이 비싸데 비하여 EDWA는 EDFA에 비해 크기가 작고 가격이 저렴한데 비하여 작은 이득을 얻게 된다. 본 연구단에서는 두 가지의 장점을 얻기 위해서 SiO₂와 같은 무기물 광증폭기 대신에 집광효과와 초분자화학을 이용하여 Er³⁺ 이온 농도를 10.0 wt% 이상이 되도록 하여 이득을 30 dB 이상이 되도록 하고 있다.

표 4. 광증폭 방식에 따른 기술적 비교³⁸

	EDFA	EDWA	SOA
Power	15 dBm	7 dBm	10 dBm
Gain	15-20 dB	10 dB	10-20 dB
Noise Figure	5.5 dB	5-6 dB	7-9 dB
Size	Medium	Small	Very Small
Arrays	No	Yes	Yes
Integratable	No	Yes	Yes

표 5. 국내외의 광증폭기의 개발 현황³⁸⁻⁴³

Operating Wavelength Range (nm)	Input Power dBm	Output Power (min) dBm	Small Signal Gain (min) dB	Noise Figure (max) dB	Operating Return Loss dB	Dimension (W×L×H) mm ³	Type	회사명 (국가명)
1530~1560	-15 to 0	10	13	< 7	30	81×35×12	EDWA	Teem Photonics (France)
1534, 1550	-30	10	20 10	<4.5	-60	80×9×6	EDWA	Fi-ra Photonics (Korea)
1529~1562	-30 to 0	15	24	6.0		70×90×12	EDFA	JDS Uniphase (USA)
1530~1560	-30		30	5.0	-40	150×125×21	EDFA	Agere Systems (USA)
1530~1565	-12 to 0	14	14	6.0	30	300×180×38	EDFA	Gemfire (USA)

4. 향후 전망 및 맺음말

기존의 광섬유 실리카에 도핑하는 Er^{3+} 농도는 100~1,000 ppm 정도이며, 그 이상이 되면 Er^{3+} 이온 간의 상호작용에 의해 비발광 프로세스가 주로 일어나서 광증폭 효율이 급격히 떨어지게 된다. 이러한 이유 때문에 실리카 광섬유에 Er^{3+} 이온을 도핑시키는 방법으로는 고이득 광증폭이 불가능하고 평면도파로형 광집적회로 형태로 30 dB 정도의 광증폭을 기대하기가 어렵다. 이와 같은 문제를 해결하고 평면도파로형 광증폭 소자를 구현하기 위해 현재 일본, 미국, 네덜란드 포함한 유럽 등의 선진 각국들은 새로운 물질로서 기존에 널리 알려진 초분자 화합물을 유기 리간드로 사용하여 에너지 전달현상을 이용한 희토류 착염형 화합물의 개발과 고분자에 희토류 착염형 화합물을 도핑시킨 물질에 대한 연구를 중점적으로 하고 있다. 그러나 이에 대한 연구가 아직 개발 초기 단계여서 이러한 신물질에 대한 개념조차도 확립되지 않은 상태로 소재의 구조-광특성 상호 연관성이 체계적으로 정립되어 있지 않다.

본 연구단에서는 널리 알려진 초분자 화합물을 약간의 화학적 구조 변형으로 단순한 희토류 이온 착화합물의 합성과 이를 고분자 매질에 단순하게 도핑시킨 기존의 연구방법과는 달리, 광을 흡수하여 복합체 중심계로 에너지 전달하는 집광 효과를 고려해 광물질적인 특성, 고분자 매질의 좋은 용해도, 이온-이온 간의 상호작용이 없는 희토류 이온이 캡슐화된 초분자 착물 및 희토류 이온 착염형 초분자 물질에 집광 효과를 부여한 덴드리머형 집광 착염형 광증폭 소재를 설계 및 합성하고, 희토류 이온의 착물의 구조 변형에 따른 여기자 평균수명, 여기자 거동, 에너지 및 전달 등의 증폭 원리에 관한 체계적인 연구를 하고 있다. 이를 토대로 광통신용 광증폭을 위한 신기능성 초고효율 에너지 변환신소재인 광소자(평면도파로형 광증폭 직접소자, 플라스틱 레이저 및 광바이오 화학센서) 및 분자 광전자 소재(인공 광합성 모델 제시, 태양에너지, 광스위칭 소자, 분자 트랜지스터, 전기발광 표시광자 등)에 응용할 수 있는 획기적인 시너지 소재 개발을 창출하고자 한다. 그러므로 본 연구단의 결과에 따라서 반도체 산업에서 트랜지스터가 집적화(integrated circuit)됨으로써 현재의 정보산업 혁명이 가능하였듯이 광통신을 비롯한 광산업에서

도 개개의 광소자를 집적하여 광집적 회로를 구현함으로써 광산업의 획기적 발전과 이로 인하여 생활양식의 변화를 일으킬 수 있다. 이러한 점에서 현재 사용되고 있는 광섬유형 광증폭기를 매우 작게 집적화시킬 수 있는 형태, 즉 평면도파로형 형태로 구현하는 것은 과학 기술적 가치가 매우 크다고 할 수 있다. 특히 평면도파로형 광증폭 집적 신소재 개발을 위해 필요한 초고효율 평면도파로형 광증폭 소재의 개발이 이루어지면 이 분야에 있어서 일대의 재료혁명을 불러일으킬 수 있다. 또한 초고효율 평면도파로형 광증폭 고분자 소재의 구조 변형과 광증폭 원리를 응용·활용하여, 1.55 μm 파장 영역에서의 레이저 개발에 돌파구를 제시할 수 있을 것이고, 아울러 평면도파로형 광증폭 소재 기술에 비선형 광학 색소를 도입하게 되면, 지금까지 상용화를 막았던 비선형 광학소재의 광전송 손실이 라는 문제점을 일시에 해결하게 되어서 고속 스위칭 광소자용 소재기술의 상용화를 앞당길 수 있을 것이다. 이에 따라 지금까지 제한적으로 사용되었던 유기 고분자 재료를 초고속 정보·통신 산업분야에서 무한한 응용성을 갖도록 확장할 수 있다.

참 고 문 헌

1. <http://www.cslhm.org>.
2. <http://spm.kjist.ac.kr>.
3. (a) B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962), (b) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
4. Th. Förster, *Ann. Physik(6)*, **2**, 55 (1948).
5. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
6. N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Sausalito, University Science Books, 1991.
7. M. H. V. Werts, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, and J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 196 (1997).
8. F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. van der Tol, and J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9408 (1995).
9. M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, F. G. A. Peters, E. S. E. van Beelen, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, and D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **4**, 772 (1998).
10. M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, B. H. M. Snellink-Ruel, J. W. Hofstraat, F. A. J.

- Geurts, and D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 2141 (1998).
11. G. A. Hebbink, S. I. Klink, P. G. B. Oude Alink, and F. C. J. M. van Veggel, *Inorg. Chim. Acta*, **317**, 114 (2001).
 12. M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, B. H. M. Snellink-Ruel, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, and D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 138 (1997).
 13. M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, and D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 2275 (1997).
 14. L. H. Slooff, A. Polman, M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, and J. W. Hofstraat, *J. Appl. Phys.*, **83**, 497 (1998).
 15. S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. van Veggel, D. N. einhoudt, L. H. Slooff, A. Polman, and J. W. Hofstraat, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1181 (1999).
 16. S. I. Klink, L. Grave, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. van Veggel, M. H. V. Werts, F. A. J. Geurts, and J. W. Hofstraat, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5457 (2000).
 17. L. H. Slooff, A. Polman, S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, and J. W. Hofstraat, *Opt. Mater.*, **14**, 101 (2000).
 18. L. H. Slooff, A. Polman, F. Cacialli, R. H. Friend, G. A. Hebbink, F. C. J. M. van Veggel, and D. N. Reinhoudt, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2122 (2001).
 19. W. P. Gillin and R. J. Curry, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 798 (1999).
 20. R. J. Curry and W. P. Gillin, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1380 (1999).
 21. R. J. Curry and W. P. Gillin, *Synth. Metal.*, **111-112**, 35 (2000).
 22. Y. Kawamura, Y. Wada, Y. Hasegawa, M. Iwamuro, T. Kitamura, and S. Yanagida, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3245 (1999).
 23. Y. Kawamura, Y. Wada, M. Iwamuro, T. Kitamura, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 280 (2000).
 24. R. G. Sun, Y. Z. Wang, Q. B. Zheng, H. J. Zhang, and A. J. Epstein, *J. Appl. Phys.*, **87**, 7589 (2000).
 25. B. S. Harrison, T. J. Foley, M. Bouguettaya, J. M. Boncella, J. Shim, P. H. Holloway, G. Padmanaban, and S. Ramakrishnan, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3770 (2001).
 26. Y. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, Y. Kawamura, Y. Wada, N. Nakashima, and S. Yanagida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 357 (2000).
 27. F. Vögtle, M. Gorka, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, and V. Balzani, *Chem. Phys. Chem.*, **12**, 769 (2001).
 28. V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6461 (2001) & see references cited therein.
 29. H. K. Kim, Y.-B. Song, and N. S. Baek, *Polym. Sci. & Technology*, **11**(2), 186 (2000) & see references cited therein.
 30. D. V. O'connor and D. Philips, "Time-Correlated Single Photon Counting", London, Academic Press, 1984.
 31. G. G. Guilbault, "Practical Fluorescence: Theory and Practice", Marcel Dekker. Inc., New Orleans, Louisiana, 1976.
 32. N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 89 (1995).
 33. J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, *Adv. Matter.*, **9**, 230 (1997).
 34. M. Theander, O. Inganäs, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, and M. R. Andersson, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7771 (1999).
 35. J. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Lizumi, J. Kido, and Z. H. Kafafi, *J. Appl. Phys.*, **86**, 2642 (1999).
 36. A. Polman, *J. Appl. Phys.*, **82**(1), 1 (1997).
 37. L. H. Slooff, A. van Blaaderen, A. Polman, G. A. Hebbink, S. I. Klink, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, and J. W. Hofstraat, *J. Appl. Phys.*, **91**(7), 3955 (2002).
 38. http://www.np-photonic.com/files/EMFA_White_Paper.pdf
 39. <http://www.teemphotonics.com/documents/product/edwa/metro.pdf>
 40. <http://www.fi-ra.com/edwa.pdf>
 41. http://www.jdsu.com/site/images/products/pdf/OA400_072202.pdf
 42. http://www.agere.com/long_haul_backbone/docs/DS99259.pdf
 43. <http://www.gemfire.com/2002%20Gain%20Block.pdf>